

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 306 078 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**02.05.2003 Bulletin 2003/18**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/11**

(21) Numéro de dépôt: **02292627.3**

(22) Date de dépôt: **23.10.2002**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

Etats d'extension désignés:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **26.10.2001 FR 0113904**

(71) Demandeur: **L'OREAL  
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Pataut, Francoise  
75017 Paris (FR)**
- **Gringore, Charles  
75017 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Dossmann, Gérard  
Bureau D.A. Casalonga - Josse  
Paul-Heyse-Strasse 33  
80336 München (DE)**

(54) **Composition de traitement cosmétique de cheveux comprenant un polyuréthane fixant non associatif et un polyuréthane associatif anionique ou non ionique, et procédé de traitement cosmétique**

(57) La présente invention concerne une composition de traitement cosmétique des cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polyuréthane fixant non associatif et au moins un polyuréthane associatif anionique ou non ionique, conditionnée dans un dispositif aérosol en présence

d'un agent propulseur. L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique mettant en oeuvre ladite composition de traitement cosmétique ainsi qu'une utilisation en tant que produit de coiffage non rincé.

**EP 1 306 078 A1**

## Description

[0001] La présente invention est relative à une composition de traitement cosmétique des cheveux contenant en association, au moins un polyuréthane fixant non associatif et au moins un polyuréthane associatif anionique ou non ionique, et conditionnée dans un dispositif aérosol, ainsi qu'à un procédé de traitement cosmétique mettant en oeuvre cette composition.

[0002] Les produits coiffants, tels que des laques, des mousses et des gels, sont bien connus dans la technique et sont habituellement utilisés pour structurer la coiffure et lui apporter une tenue durable.

[0003] Les produits coiffants contiennent généralement des polymères fixants anioniques ou non ioniques dans un milieu cosmétiquement acceptable.

[0004] Cependant, certains polymères entraînent un durcissement de la chevelure. Les cheveux sont alors souvent collés entre eux et la coiffure est figée.

[0005] La demanderesse a trouvé de manière surprenante qu'en associant un polyuréthane fixant non associatif et un polyuréthane associatif anionique ou non ionique en milieu aérosol, on obtenait une mise en forme de la coiffure par un simple travail aux doigts et que cette association permettait de surmonter les inconvénients tels que décrits ci-dessus, rencontrés avec les produits habituels de fixation.

[0006] Cette composition présente en outre l'avantage de bien s'étaler sur les cheveux et l'application peut se faire aussi bien sur cheveux secs que sur cheveux humides.

[0007] Dans le cas d'une application sur cheveux humides, un séchage à l'air libre ou au sèche-cheveux peut être réalisé. Le résultat est une coiffure souple et naturelle.

[0008] L'invention a donc pour objet une composition de traitement cosmétique des cheveux telle que décrite ci-dessous.

[0009] Un autre objet de la présente invention est un procédé de traitement cosmétique des cheveux mettant en oeuvre la composition selon l'invention.

[0010] L'invention a encore pour objet l'utilisation de la composition selon l'invention comme produit de coiffage.

[0011] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

[0012] La présente invention concerne une composition de traitement cosmétique des cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polyuréthane fixant non associatif et au moins un polyuréthane associatif anionique ou non ionique, conditionnée dans un dispositif aérosol en présence d'un agent propulseur.

[0013] Par milieu cosmétiquement acceptable, on entend un milieu compatible avec les cheveux, mais aussi d'odeur, d'aspect et de toucher agréables.

[0014] Par polyuréthane fixant non associatif, on entend au sens de la présente invention, des polycondensats comprenant au moins une séquence polyuréthane susceptible d'apporter du maintien à la coiffure et qui ne comprennent pas dans leur structure de chaîne grasse terminale ou pendante comportant plus de 10 atomes de carbone. Ils sont décrits en particulier dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la Demanderesse est titulaire, ainsi que les brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

[0015] Les polyuréthanes fixants non associatifs utilisés conformément à l'invention peuvent être solubles dans le milieu cosmétiquement acceptable, notamment après neutralisation par une base organique ou minérale, ou encore former une dispersion dans ce milieu. La dispersion peut comprendre alors au moins 0,05 % de tensioactif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polyuréthane fixant non associatif.

[0016] Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique. La taille moyenne des particules du polyuréthane fixant non associatif dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1 et 1 micron.

[0017] A titre d'exemple, le polyuréthane fixant non associatif peut être formé par un arrangement de blocs, cet arrangement étant obtenu notamment à partir de :

- (1) au moins un composé qui contient deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule ;
- (2) au moins un diol ou un mélange de diols contenant des fonctions acides ou leurs sels ; et
- (3) au moins un di- ou polyisocyanate.

[0018] Avantagusement, les composés (1) sont choisis dans le groupe comprenant les diols, les diamines, les polyesterols, les polyétherols ou leurs mélanges.

[0019] Les composés (1) qui sont préférés sont les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols linéaires, en particulier ceux qui sont obtenus par réaction de l'oxyde d'éthylène ou de propylène avec l'eau ou du diéthylène ou du dipropylèneglycol en présence d'hydroxyde de sodium en tant que catalyseur. Ces polyalkylèneglycols ont généralement une masse moléculaire comprise entre environ 600 et 20 000.

**[0020]** D'autres composés organiques préférés sont ceux qui ont des groupes mercapto, amino, carboxyle ou hydroxyle. Parmi ceux-ci, on cite plus particulièrement les composés polyhydroxylés tels que les polyéther-diols, les polyester-diols, les polyacétal-diols, les polyamide-diols, les polyester-polyamide-diols, les poly(alkylène éther)-diols, les polythioéther-diols et les polycarbonate-diols.

**[0021]** Les polyéther-diols préférés sont, par exemple, les produits de condensation d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou de tétrahydrofurane, leurs produits de copolymérisation ou de condensation, greffés ou blocs, tels que les mélanges de condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène, et les produits de polymérisation d'oléfines, sous haute pression, avec les condensats d'oxyde d'alkylène. Des polyéthers appropriés sont par exemple préparés par condensation d'oxydes d'alkylène et d'alcools polyhydriques, tels que l'éthylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol et le 1,4-butanediol.

**[0022]** Les polyester-diols, polyester-amides, polyamide-diols sont de préférence saturés et sont obtenus, par exemple, à partir de la réaction d'acides polycarboxyliques saturés ou insaturés avec des alcools polyhydriques, des diamines ou des polyamines. Pour préparer ces composés, on peut utiliser, par exemple, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide phthalique, l'acide téréphtalique et l'acide maléique. Des alcools polyhydriques appropriés pour préparer les polyester incluent par exemple l'éthylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol, le 1,4-butanediol, le néopentylglycol et l'hexanediol. On peut aussi utiliser des aminoalcools, par exemple l'éthanolamine. Des diamines appropriées pour préparer les amide-polyesters sont l'éthylène-diamine et l'hexaméthylène-diamine.

**[0023]** Des polyacétals appropriés peuvent être préparés, par exemple, à partir de 1,4-butanediol ou d'hexanediol et de formaldéhyde. Des polythioéthers appropriés peuvent être préparés par exemple par réaction de condensation entre des thioglycols seuls ou en combinaison avec d'autres glycols tels que l'éthylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol ou avec d'autres composés polyhydroxylés. Les composés polyhydroxylés contenant déjà des groupements uréthanés, des polyols naturels, qui peuvent être davantage modifiés, par exemple, l'huile de castor et les carbohydrates peuvent également être utilisés.

**[0024]** Plus préférentiellement, le composé du groupe (1) est un polyestérol, notamment un polyester-diol formé par la réaction d'au moins un (di)-polyol (1<sub>a</sub>) et d'au moins un acide (1<sub>b</sub>). Le (di)-polyol (1<sub>a</sub>) est en particulier choisi dans le groupe comprenant le néopentylglycol, le 1,4-butanediol, l'hexanediol, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le butylèneglycol, le néopentylglycol et (di)-polyéthylèneglycol. L'acide (1<sub>b</sub>) est en particulier choisi dans le groupe comprenant l'acide phthalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique et l'acide (poly)-lactique.

**[0025]** En tant que composé (2), on peut notamment utiliser un acide hydroxycarboxylique tel que l'acide diméthylolpropanoïque (DMPA) ou un acide 2,2-hydroxyméthyl-carboxylique. En général, le composé (2) est utile en tant que bloc de couplage. En tant que composés (2), on préfère ceux comprenant au moins un poly (acide-(alpha-hydroxycarboxyliquesdiol)).

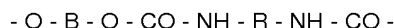
**[0026]** Les composés (2) particulièrement préférés conformément à l'invention sont ceux choisis dans le groupe comprenant l'acide 2,2-di-(hydroxyméthyl)acétique, l'acide 2,2-dihydroxyméthylpropionique, l'acide 2,2-dihydroxyméthylbutyrique, l'acide 2,2-dihydroxyméthylpentanoïque.

**[0027]** Le di- ou polyisocyanate (3) peut être choisi en particulier dans le groupe comprenant l'hexaméthylène-diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate (IDPI), le toluylène-diisocyanate, le diphenylméthane-4,4'-diisocyanate (DPMD) et le dicyclohexylméthane-4,4'-diisocyanate (DCMD), le méthylène-di-p-phényl-diisocyanate, le méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate), les toluènediisocyanates, le 1,5-naphtalène-diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane-diisocyanate, le 2,2'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane-diisocyanate, le 1,3-phénylène-diisocyanate, le 1,4-phénylène diisocyanate, des mélanges de 2,4- et de 2,6-toluène-diisocyanates, le 2,2'-dichloro-4,4'-diisocyanato-diphénylméthane, le 2,4-dibromo-1,5-diisocyanato naphtalène, le butane-1,4-diisocyanate, l'hexane-1,6-diisocyanate, le cyclohexane-1,4-diisocyanate.

**[0028]** Le polyuréthane fixant non associatif peut être formé à l'aide d'un composé supplémentaire (4) servant en général à allonger sa chaîne. Ces composés (4) peuvent être choisis dans le groupe comprenant notamment les glycols saturés ou insaturés tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le néopentylglycol, le triéthylène glycol ; les aminoalcools tels que l'éthanolamine, la propanolamine, la butanolamine ; les amines primaires hétérocycliques, aromatiques, cycloaliphatiques, et aliphatiques ; les diamines ; les acides carboxyliques tels que les acides carboxyliques aliphatiques, aromatiques et hétérocycliques comme les acides oxalique, succinique, glutarique, adipique, sébacique et téréphtalique ; les acides aminocarboxyliques. Les composés (4) préférés sont les diols aliphatiques.

**[0029]** Les polyuréthanes fixants non associatifs utilisés selon l'invention peuvent également être formés à partir de composés supplémentaires (5) ayant un squelette siliconé tels que les polysiloxanes, les polyalkylsiloxanes ou les polyarylsiloxanes, notamment les polyéthylsiloxanes, les polyméthylsiloxanes et les polyphénylsiloxanes, comportant éventuellement des chaînes hydrocarbonées greffées sur les atomes de silicium.

**[0030]** Les polyuréthanes fixants non associatifs utilisés avantageusement comprennent un motif répétitif de base répondant à la formule générale (I) :

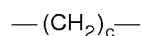
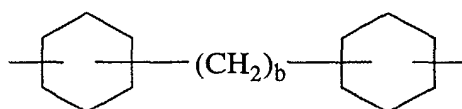
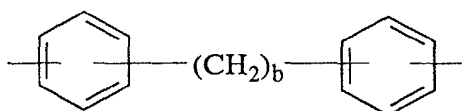
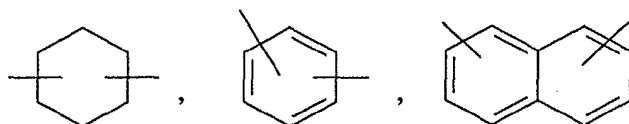


(I)

dans laquelle :

- B est un groupe hydrocarboné divalent en  $C_1$  à  $C_{30}$ , ce groupe étant substitué ou non par un groupement comportant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et/ou une ou plusieurs fonctions acides sulfoniques, lesdites fonctions acides carboxyliques et/ou sulfoniques étant sous forme libre ou bien neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique, et
- R est un groupe divalent choisi parmi les groupes alkylènes de type aromatique, aliphatique en  $C_1$  à  $C_{20}$ , cycloaliphatique en  $C_1$  à  $C_{20}$ , ces groupes étant substitués ou non.

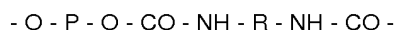
**[0031]** Le groupe R est avantageusement choisi parmi les groupes répondant aux formules suivantes :



dans lesquelles b est un nombre entier compris entre 0 et 3, et c un nombre entier compris entre 1 et 20, de préférence compris entre 2 et 12.

**[0032]** En particulier, le groupe R est choisi parmi les groupes hexaméthylène, 4,4'-biphénylène, 2,4- et/ou 2,6-tolylène, 1,5-naphtylène, p-phénylène, méthylène- 4,4-bis-cyclohexyle et le groupe divalent dérivé de l'isophorone.

**[0033]** Le polyuréthane fixant non associatif utilisé dans la présente invention peut avantageusement comprendre en outre au moins une séquence polysiloxane dont le motif répétitif de base répond par exemple à la formule générale (II) :

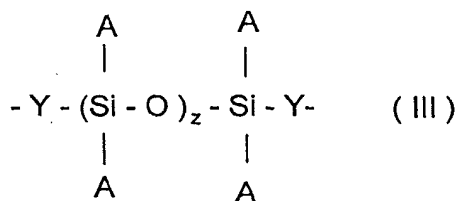


(II)

dans laquelle :

- P est un segment polysiloxanique, et
- R est un groupe divalent choisi parmi les groupes alkylènes de type aromatique, aliphatique en  $C_1$  à  $C_{20}$ , cycloaliphatique en  $C_1$  à  $C_{20}$ , ces groupes étant substitués ou non.

**[0034]** Avantageusement, le segment polysiloxanique P répond à la formule générale (III) ci-après :



dans laquelle:

- les groupes A, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi d'une part les groupes hydrocarbonés monovalents en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub> exempts ou substantiellement exempts d'insaturation éthylénique et, d'autre part, les groupes aromatiques,
- Y représente un groupe hydrocarboné divalent, et
- z représente un nombre entier, choisi de telle sorte que la masse moléculaire moyenne du segment polysiloxane soit comprise entre 300 et 10 000.

**[0035]** En général, le groupe divalent Y est choisi parmi les groupes alkylènes de formule  $-(\text{CH}_2)_a-$ , dans laquelle a représente un nombre entier pouvant être compris entre 1 et 10.

**[0036]** Les groupes A peuvent être choisis parmi les groupes alkyles, en particulier les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle et octadécyle ; les groupes cycloalkyle, en particulier le groupe cyclohexyle ; les groupes aryle, notamment phényle et naphtyle ; les groupes arylalkyle, notamment benzyle et phényléthyle, ainsi que les groupes tolyle et xyle.

**[0037]** A titre d'exemples de polyuréthane fixant non associatif, on peut notamment citer le copolymère acide diméthylolpropionique/isophorone-diisocyanate/néopentylglycol/polyesterdiols (connu aussi sous le nom de polyuréthane-1, appellation INCI) vendu sous la marque Luviset® PUR par la société BASF, et le copolymère acide diméthylolpropionique/isophorone-diisocyanate/néopentylglycol/polyesterdiols/diamine siliconée (connu aussi sous le nom de polyuréthane-6, appellation INCI) vendu sous la marque Luviset® Si PUR A par la société BASF.

**[0038]** Les polyuréthanes fixants non associatifs sont notamment utilisés en une quantité de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids, et mieux encore de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition de traitement des cheveux.

**[0039]** Par polyuréthane associatif, on entend un polyuréthane possédant au moins une chaîne grasse terminale ou pendante comportant au moins 10 atomes de carbone. Ce type de polymère est susceptible d'interagir avec lui-même ou avec des composés particuliers tels que des tensioactifs pour conduire à un épaississement du milieu.

**[0040]** A titre d'exemple de polyuréthane associatif anionique, on peut notamment citer un terpolymère acrylique soluble ou gonflable dans les alcalis. Il est caractérisé par le fait qu'il comprend :

- a) environ 20 à 70% en poids, de préférence 25 à 55% en poids, d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoéthylénique ;
- b) environ 20 à 80% en poids, de préférence 30 à 65% en poids, d'un monomère à insaturation monoéthylénique non tensioactif différent de a) et
- c) environ 0,5 à 60% en poids, de préférence 10 à 50% en poids, d'un monomère uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensioactif non-ionique monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique.

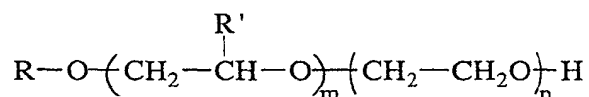
**[0041]** L'acide carboxylique à insaturation  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoéthylénique a) peut être choisi parmi de nombreux acides et en particulier l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique et l'acide maléique. L'acide méthacrylique est préféré. Une large proportion d'acide est essentielle pour donner une structure polymère qui se solubilise et donne un épaississant par réaction avec un composé alcalin comme l'hydroxyde de sodium, les alcanolamines, l'aminométhylpropanol ou l'aminométhylpropanediol.

**[0042]** Le terpolymère doit aussi contenir une proportion importante indiquée ci-dessus d'un monomère b) à insaturation monoéthylénique qui n'a pas de propriété tensioactive. Les monomères préférés sont ceux qui donnent des polymères insolubles dans l'eau lorsqu'ils sont homopolymérisés et sont illustrés par les acrylates et méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> comme l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle ou les méthacrylates correspondants. Les monomères plus particulièrement préférés sont les (méth)acrylates de méthyle et d'éthyle. D'autres monomères pouvant être utilisés sont le styrène, le vinyltoluène, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile et le chlorure de vinylidène.

Les monomères non réactifs sont préférés, ces monomères étant ceux dans lesquels le groupe éthylénique unique est le seul groupe réactif dans les conditions de la polymérisation. Cependant, des monomères qui contiennent des groupes réactifs sous l'action de la chaleur peuvent être utilisés dans certaines situations, comme l'acrylate d'hydroxyéthyle.

**[0043]** Les tensioactifs non-ioniques monohydriques utilisés pour obtenir le monomère uréthane non-ionique c) sont bien connus et sont généralement des composés hydrophobes alcoylés contenant un oxyde d'alkylène formant la partie hydrophile de la molécule. Les composés hydrophobes sont généralement constitués par un alcool aliphatique ou un alkylphénol dans lesquels une chaîne carbonée contenant au moins six atomes de carbone constitue la partie hydrophobe du tensio-actif.

**[0044]** Les tensioactifs non-ioniques monohydriques préférés ont pour formule :



dans laquelle R est un groupe alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> ou aralkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, R' est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, n est un nombre moyen allant d'environ 5 à 150 et m est un nombre moyen allant d'environ 0 à 50, à la condition que n soit au moins aussi grand que m et que n + m = 5-150.

**[0045]** A titre de groupes alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> préférés, on peut citer les radicaux dodécyle et alkyle en C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub>. A titre de groupes aralkyle, on peut citer plus particulièrement les groupes alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>) phényle. Le groupe R' préféré est le groupe méthyle.

**[0046]** Le monoisocyanate à insaturation monoéthylénique utilisé pour former le monomère uréthane non-ionique c) peut être choisi parmi des composés très variés. On peut utiliser un composé contenant toute insaturation copolymérisable telle qu'une insaturation acrylique ou méthacrylique. On peut aussi utiliser une insaturation allylique conférée par l'alcool allylique. Les monoisocyanates monoéthyléniques préférés sont l' $\alpha,\alpha$ -diméthyl-m-isopropényl-benzylisocyanate et le méthylstyrène-isopropylisocyanate.

**[0047]** Le terpolymère acrylique défini ci-dessus est obtenu par copolymérisation en émulsion aqueuse des composants a), b) et c) qui est tout à fait usuelle et décrite dans la demande de brevet EPA-0 173 109.

**[0048]** Comme exemples de polyuréthane associatif anionique pouvant être utilisés selon la présente invention, on peut notamment citer les copolymères d'acide méthacrylique ou acrylique comprenant au moins un motif de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1-30</sub> et un motif uréthane substitué par une chaîne grasse. On peut en particulier citer le copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle/ méthylstyrène-isopropylisocyanate/alcool bénylique polyéthoxylé (comportant 40 motifs éthoxy) vendu sous la marque Viscophobe® DB 1000 vendu par la société Union Carbide.

**[0049]** Les polyuréthanes associatifs non ioniques utilisés dans la présente invention sont notamment des polyuréthanes-polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

**[0050]** De préférence, les polyéthers-polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

**[0051]** Les polyéthers-polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

**[0052]** Les polyéthers-polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthoxylée comportant de 50 à 1000 groupements éthoxylés. Les polyéthers-polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

**[0053]** Par extension figurent aussi parmi les polyéthers-polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

**[0054]** A titre d'exemples de polyéthers-polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut mentionner aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol® RM 184.

[0055] On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en  $C_{12-14}$  et le produit ELFACOS® T212 à chaîne alkyle en  $C_{18}$  de chez AKZO.

[0056] Le produit DW 1206B de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en  $C_{20}$  et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

[0057] On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate® 255, le Rhéolate® 278 et le Rhéolate® 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

[0058] Les polyéthers-polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

[0059] Comme exemples préférés de polyuréthane associatif non ionique, on peut citer les polyéthers-polyuréthanes susceptibles d'être obtenus par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylène-neglycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou de l'alcool décylrique et (iii) au moins un diisocyanate.

[0060] De tels polyéther-polyuréthanes sont vendus notamment par la société ROHM & HAAS sous les appellations Aculyn® 46 et Aculyn® 44. L'ACULYN® 46 est un polycondensat de polyéthylène-glycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); L'ACULYN® 44 est un polycondensat de polyéthylène-glycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylène-glycol (39%) et d'eau (26%).

[0061] Les polyuréthanes associatifs anioniques ou non ioniques sont notamment utilisés en une quantité de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,2 à 8 % en poids, et mieux encore de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition de traitement des cheveux.

[0062] On peut utiliser dans la présente invention tous les agents propulseurs bien connus dans la technique tels que les gaz hydrocarbonés, comme les alcanes en  $C_{3-5}$ , par exemple, le propane, le n-butane, l'isobutane ; les gaz fluorés comme par exemple, le chlorodifluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le 1,1-difluoroéthane, le chlorodifluoroéthane, le dichlorotétrafluoroéthane ; l'azote, l'air et le dioxyde de carbone ; le diméthyléther ; et leurs mélanges.

[0063] De préférence, on utilise le diméthyléther, les gaz hydrocarbonés, ou leurs mélanges tels que, par exemple, les mélanges de diméthyléther et d'alcanes en  $C_{3-5}$ .

[0064] Les agents propulseurs sont notamment utilisés en une quantité de 2 à 90 % en poids, de préférence de 5 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition de traitement des cheveux.

[0065] Le milieu cosmétiquement acceptable peut être constitué uniquement par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable tel qu'un alcool inférieur en  $C_1-C_4$ , tel que l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol, le n-butanol ; les alkylène-polyols comme le propylène-glycol ; les éthers de polyols ; et leurs mélanges.

[0066] La composition selon l'invention peut comprendre en outre des additifs classiques bien connus dans la technique, tels que d'autres polymères fixants différents de ceux décrits ci-dessus, les polymères cationiques, amphotères ou zwitterioniques, d'autres polymères anioniques ou non-ioniques différents de ceux décrits ci-dessus, les agents épaississants, les nacrants, les opacifiants, les filtres UV, les sucres, les parfums, les huiles minérales, végétales et/ou synthétiques, les esters d'acides gras, les colorants, les silicones volatiles ou non, organomodifiées ou non, cycliques ou acycliques, ramifiées ou non, les particules minérales ou organiques, naturelles ou synthétiques, les conservateurs et les agents de stabilisation du pH.

[0067] L'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés des compositions de la présente invention.

[0068] Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0069] Les compositions de traitement des cheveux conformes à l'invention peuvent se présenter sous forme d'une mousse, d'un gel, d'un spray ou d'une laque et être utilisées en application rincée ou non. Elles sont conditionnées dans un dispositif aérosol usuel en cosmétique.

[0070] Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées en tant que produits de fixation et/ou de maintien de la coiffure, compositions de soin de cheveux, shampoings, compositions de conditionnement des cheveux, telles que des compositions destinées à apporter de la douceur aux cheveux, ou encore des compositions de maquillage des cheveux.

[0071] La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique des cheveux qui consiste à appliquer une quantité efficace d'une composition telle que décrite ci-dessus, sur les cheveux, à rincer ou non après un éventuel temps de pose.

[0072] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition peut être utilisée comme produit de coiffage non rincé.

[0073] L'exemple suivant illustre la présente invention et ne doit être considéré en aucune manière comme limitant

l'invention.

## EXEMPLES

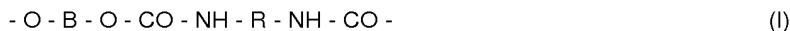
- 5 **[0074]** On prépare un produit de coiffage sous forme de spray aérosol, comportant au plus 55 % de composés organiques volatils, à partir des ingrédients suivants. Les quantités sont indiquées en % en poids :

- Luviset® Si PUR vendu par BASF	6,5 %
- Viscophobe® DB 1000 vendu par Union Carbide	1 %
Aminométhyl-propanol	0,1 %
Ethanol	17 %
Diméthyléther	35 %
Eau	qsp 100 %

15 **[0075]** On pulvérise ce produit de coiffage sur la chevelure et on met en forme la coiffure. on obtient un bon maintien de la coiffure.

## Revendications

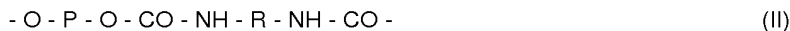
- 20 1. Composition de traitement cosmétique des cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polyuréthane fixant non associatif et au moins un polyuréthane associatif anionique ou non ionique, conditionnée dans un dispositif aérosol en présence d'un agent propulseur.
- 25 2. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le polyuréthane fixant non associatif comprend un motif répétitif de base répondant à la formule générale (I) :



dans laquelle :

- 35 - B est un groupe hydrocarboné divalent en  $C_1$  à  $C_{30}$ , ce groupe étant substitué ou non par un groupement comportant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et/ou une ou plusieurs fonctions acides sulfoniques, lesdites fonctions acides carboxyliques et/ou sulfoniques étant sous forme libre ou bien neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique, et
- 40 - R est un groupe divalent choisi parmi les groupes alkylènes de type aromatique, aliphatique en  $C_1$  à  $C_{20}$ , cycloaliphatique en  $C_1$  à  $C_{20}$ , ces groupes étant substitués ou non.

3. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le polyuréthane fixant non associatif comprend un motif répétitif de base répondant à la formule générale (II) :



dans laquelle :

- 45 - P est un segment polysiloxanique, et
- 50 - R est un groupe divalent choisi parmi les groupes alkylènes de type aromatique, aliphatique en  $C_1$  à  $C_{20}$ , cycloaliphatique en  $C_1$  à  $C_{20}$ , ces groupes étant substitués ou non.

4. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le polyuréthane fixant non associatif est le copolymère acide diméthylolpropionique/isophoronediiisocyanate/néo-pentylglycol/polyesterdiols.

5. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 1 ou 3, **caractérisée en ce que** le polyuréthane fixant non associatif est le copolymère acide diméthylolpropionique/isophoronediiisocyanate/néo-



pentylglycol/polyesterdiols/diamine siliconée.

6. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polyuréthane associatif anionique est un terpolymère acrylique comprenant :

- a) environ 20 à 70% en poids, de préférence 25 à 55% en poids, d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoéthylénique ;
- b) environ 20 à 80% en poids, de préférence 30 à 65% en poids, d'un monomère à insaturation monoéthylénique non tensioactif différent de a) et
- c) environ 0,5 à 60% en poids, de préférence 10 à 50% en poids, d'un monomère uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensioactif non-ionique monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique.

7. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** le polyuréthane associatif anionique est un copolymère acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle/méthylstyrène-isopropylisocyanate/alcool béhénylique polyéthoxylé comportant 40 motifs éthoxy.

8. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le polyuréthane associatif non ionique est un polyuréthane-polyéther susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylèneglycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou de l'alcool décylrique et (iii) au moins un diisocyanate.

9. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** le polyuréthane associatif non ionique est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate) ou un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate).

10. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polyuréthane fixant non associatif est présent en une quantité de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids et mieux encore de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polyuréthane associatif anionique ou non ionique est présent en une quantité de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,2 à 8 % en poids et mieux encore de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent propulseur est choisi parmi les gaz hydrocarbonés, les gaz fluorés, l'azote, l'air, le dioxyde de carbone, le diméthyléther et leurs mélanges.

13. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 12, **caractérisée en ce que** l'agent propulseur est choisi parmi le diméthyléther, les gaz hydrocarbonés et leurs mélanges.

14. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent propulseur est présent en une quantité de 2 à 90 % en poids, de préférence de 5 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le milieu cosmétiquement acceptable est constitué uniquement par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable.

16. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 15, **caractérisée en ce que** le solvant cosmétiquement acceptable est choisi parmi les alcools inférieurs en  $C_1$ - $C_4$ , les alkylèneglycols, les éthers de polyols et leurs mélanges.

17. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon la revendication 15 ou 16, **caractérisée en ce que** le solvant cosmétiquement acceptable est choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol, le n-butanol et le

propylèneglycol.

- 5 18. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle comprend en outre des additifs choisis parmi d'autres polymères fixants, les polymères cationiques, amphotères ou zwitteroniques, d'autres polymères anioniques ou non-ioniques, les agents épaississants, les nacrants, les opacifiants, les filtres UV, les sucres, les parfums, les huiles minérales, végétales et/ou synthétiques, les esters d'acides gras, les colorants, les silicones volatiles ou non, organomodifiées ou non, cycliques ou acycliques, ramifiées ou non, les particules minérales ou organiques, naturelles ou synthétiques, les conservateurs et les agents de stabilisation du pH.
- 10 19. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle se présente sous la forme d'une mousse, d'un gel, d'un spray ou d'une laque.
- 15 20. Composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle se présente sous la forme d'un produit de fixation de la coiffure.
- 20 21. Procédé de traitement cosmétique des cheveux, **caractérisé en ce que** l'on applique sur les cheveux une composition de traitement cosmétique des cheveux selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 25 22. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, comme produit de coiffage non rincé.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 02 29 2627

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	EP 1 132 076 A (L'ORÉAL) 12 septembre 2001 (2001-09-12) page 13, ligne 21 - ligne 24 * page 4, ligne 15 - ligne 20; revendications 1,5,6,11 *	1-22	A61K7/11
A	EP 1 062 935 A (L'ORÉAL) 27 décembre 2000 (2000-12-27) * page 16, ligne 41 - ligne 45; revendications 1,13; exemple 2 *	1-9	
A	US 6 080 392 A (C. DUPUIS ET AL.) 27 juin 2000 (2000-06-27) * revendications 1-9,20-26; exemple 1 *	1	
A	WO 01 54660 A (L'ORÉAL) 2 août 2001 (2001-08-02) * page 5, ligne 21 - ligne 23; revendications 1-41; exemple 4 *	1	
A	FR 2 774 899 A (L'ORÉAL) 20 août 1999 (1999-08-20) * revendications 1-4; exemple 3 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)  A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>24 février 2003</b>	Examineur <b>Willekens, G</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 2627

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

24-02-2003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1132076 A	12-09-2001	FR 2805990 A1	14-09-2001
		AU 2312001 A	13-09-2001
		BR 0100968 A	30-10-2001
		CA 2337289 A1	07-09-2001
		CN 1314137 A	26-09-2001
		EP 1132076 A1	12-09-2001
		JP 2001247434 A	11-09-2001
		PL 346288 A1	10-09-2001
		US 2001055580 A1	27-12-2001
EP 1062935 A	27-12-2000	FR 2795310 A1	29-12-2000
		EP 1062935 A2	27-12-2000
		JP 2001039837 A	13-02-2001
		US 6506372 B1	14-01-2003
US 6080392 A	27-06-2000	FR 2733910 A1	15-11-1996
		DE 69600096 D1	11-12-1997
		DE 69600096 T2	26-03-1998
		EP 0745373 A1	04-12-1996
		ES 2112665 T3	01-04-1998
		JP 2880126 B2	05-04-1999
		JP 8325125 A	10-12-1996
		US 2002197230 A1	26-12-2002
		US 6383472 B1	07-05-2002
WO 0154660 A	02-08-2001	US 6517823 B1	11-02-2003
		AU 3451201 A	07-08-2001
		BR 0107885 A	05-11-2002
		EP 1253905 A1	06-11-2002
		WO 0154660 A1	02-08-2001
FR 2774899 A	20-08-1999	FR 2774899 A1	20-08-1999
		AU 1883099 A	30-08-1999
		BR 9807970 A	08-03-2000
		CN 1259036 T	05-07-2000
		EP 0975316 A1	02-02-2000
		WO 9940893 A1	19-08-1999
		JP 2000510496 T	15-08-2000

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82